

(4)

**Additives for cement.**

Patent Number: ☐ EP0291073, A3, B1  
Publication date: 1988-11-17  
Inventor(s): AKIMOTO SHIN-ICHI; HONDA SUSUMU; YASUKOHCHI TOHRU  
Applicant(s): NIPPON OILS & FATS CO LTD (JP)  
Requested Patent: ☐ JP63285140  
Application Number: EP19880107724 19880513  
Priority Number(s): JP19870117036 19870515  
IPC Classification: C04B24/32  
EC Classification: C04B24/32, C08F290/14B, C08G65/26C1, C08G65/332D  
Equivalents: DE3869192D, JP2541218B2, ☐ US4946904  
Cited Documents: US4547223

---

**Abstract**

---

An additive for cement comprising, as the effective component, a copolymer of a polyoxyalkylene derivative represented by following formula (1) and maleic anhydride, a hydrolyzed product of the copolymer, or a salt of the hydrolyzed product; wherein B represents a residue of a compound having from 2 to 8 hydroxy groups AO represents an oxyalkylene group having from 2 to 18 carbon atoms; X represents an unsaturated hydrocarbon group having from 2 to 5 carbon atoms or an unsaturated acyl group having from 2 to 5 carbon atoms; R represents hydrocarbon group having from 1 to 40 carbon atoms; a represents 0 to 1,000; b represents 0 to 1,000; c represents 0 to 1,000; l represents 1 to 7, m represents 0 to 2; and n represents 1 to 7;  $l + m + n = 2$  to 8,  $m/(l + n) \neq 1$ .

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-285140

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 昭和63年(1988)11月22日

C 04 B 24/04

6512-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑰ 発明の名称 セメント用添加剤

⑱ 特 願 昭62-117036

⑲ 出 願 昭62(1987)5月15日

⑳ 発 明 者 秋 本 新 一 東京都町田市図師町1326-28

㉑ 発 明 者 本 多 進 東京都大田区羽田3-1-18

㉒ 発 明 者 安 河 内 徹 神奈川県川崎市川崎区藤崎2-3-9

㉓ 出 願 人 日本油脂株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目10番1号

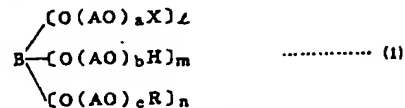
明 細 書

1. 発明の名称

セメント用添加剤

2. 特許請求の範囲

一般式(Ⅰ)で示されるポリオキシアルキレン誘導体と無水マレイン酸との共重合体、その加水分解物またはその加水分解物の塩を有効成分とするセメント用添加剤。



ただし、Bは2～8個の水酸基を持つ化合物の残基、AOは炭素数2～18のオキシアルキレン基、Xは炭素数2～5の不飽和の炭化水素基または不飽和のアシル基、Rは炭素数1～40の炭化水素基、 $a=0\sim1,000$ 、 $b=0\sim1,000$ 、 $c=0\sim1,000$ 、 $l=1\sim7$ 、 $m=0\sim2$ 、 $n=1\sim7$ 、 $l+m+n=2\sim8$ 、 $m/l+n\leq 1/2$ 、 $a\neq 0$ 、 $b\neq 0$ 、 $c\neq 0$ 、 $l\neq 0$ 、 $m\neq 0$ 、 $n\neq 0$ である。

cn ≥ 1 である。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はセメント用添加剤に関する。

〔従来の技術〕

セメントに添加される有機化合物として、ナフトレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物塩、メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物塩、リグニンスルホン酸塩等が減水剤に、ポリエチレングリコールメチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール等が乾燥収縮防止剤に用いられている。

これらの添加剤はセメント、水等からなる組成物を混練するとき使用され、使用時の水を減らす効果あるいは施工後の乾燥収縮を防止する効果はあるが、経時的に起こるセメント組成物の流動性の低下(いわゆるスランプロス)を避けることはできなかった。

特開昭59-162162号公報には、ナフトレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩またはメラミ

ンスルホン酸ホルマリン縮合物塩とアリルアルコール（アルキレンオキシド付加物）-不飽和ジカルボン酸（アルキレンオキシド付加物）共重合体との併用がスランブrossの改善に有効なことが開示されているが、必ずしも十分ではない。

〔発明が解決しようとした問題点〕

このスランブrossはコンクリート業界の最大の問題であり、この問題が解決されればコンクリートの施工時のロスが減るばかりではなく、コンクリートの可使時間が飛躍的に伸びることになるので、早期の解決が渴望されていた。

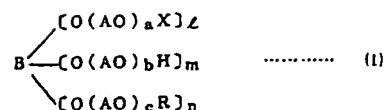
本発明はスランブrossの防止効果に優れているばかりでなく、乾燥収縮防止効果も兼備したセメント用の添加剤の提供を目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は一般式(Ⅰ)で示されるポリオキシアルキレン誘導体と無水マレイン酸との共重合体、その加水分解物またはその加水分解物の塩を有効成分とするセメント用添加剤（以下、単に添加剤という）である。

テオールプロパン、1,3,5-ペンタントリオール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、シベンタエリスリトール、ソルビトール、ソルビタン、ソルバイド、ソルビトール-グリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトールなどの多価アルコール、キシロース、アラビノース、リボース、ラムノース、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、ソルボース、セロビオース、マルトース、イソマルトース、トレハロース、ジュークロース、ラフィノース、ゲンチアノース、メレジトースなどの糖類、さらにそれらの部分エーテル化物や部分エステル化物等がある。

A Oで示される炭素数2～18のオキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシテトラメチレン基、オキシステレン基、オキシドデシレン基、オキシテトラデシレン基、オキシヘキサデシレン基、オキシオクタデシレン基などがあるが、とくに炭素数1～4のオキシアルキレン基が好ましい。



ただし、Bは2～8個の水酸基を持つ化合物の残基、AOは炭素数2～18のオキシアルキレン基、Xは炭素数2～5の不飽和の炭化水素基または不飽和のアシル基、Rは炭素数1～4の炭化水素基、 $a=0\sim1,000$ 、 $b=0\sim1,000$ 、 $c=0\sim1,000$ 、 $L=1\sim7$ 、 $m=0\sim2$ 、 $n=1\sim7$ 、 $L+m+n=2\sim8$ 、 $m/L+n\leq 1/2$ 、 $aL+bm+cn\geq 1$ である。

一般式(Ⅰ)のBを残基とする2～8個の水酸基をもつ化合物としては、カタコール、レゾルシン、ヒドロキノン、フロログルシン等の多価フェノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ドデシレングリコール、オクタデシレングリコール、ネオペンチルグリコール、ステレングリコール、グリセリ<sup>ニ</sup>、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールエタン、トリメ

Xで示される炭素数2～5の不飽和の炭化水素基または不飽和のアシル基としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、3-ブテニル基、4-ペンテニル基、3-メチル-3-ブテニル基、アクリル基、メタクリル基、ビニルアセチル基、アリルアセチル基等がある。

Rで示される炭素数1～4の炭化水素基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第三ブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、イソトリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、イソヘキサデシル基、オクタデシル基、イソオクタデシル基、オレイル基、オクチルドデシル基、ドコシル基、デシルテトラデシル基、ペンシル基、クレシル基、ブチルフエニル基、ジブチルフエニル基、オクチルフエニル基、ノニルフエニル基、ドデシルフェニル基、ジオクチルフエニル基、ジノニルフエニル基、ナフチル基、ステレン化フェ

ニル基などがある。

共重合体の加水分解物は、共重合した無水マレイン酸単位が加水分解してマレイン酸単位となったものである。

共重合体の加水分解物の塩は、このマレイン酸単位が塩を形成したものであり、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩等のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩のほか、アンモニウム塩や有機アミン塩がある。

有機アミン塩としては、メチルアミン塩、エチルアミン塩、プロピルアミン塩、ブチルアミン塩、アミルアミン塩、ヘキシルアミン塩、オクタールアミン塩、2-エチルヘキシルアミン塩、デシルアミン塩、ドデシルアミン塩、イソトリデシルアミン塩、テトラデシルアミン塩、ヘキサデシルアミン塩、イソヘキサデシルアミン塩、オクタデシルアミン塩、イソオクタデシルアミン塩、オクタドデシルアミン塩、ドコシルアミン塩、デシルテトラデシルアミン塩、オレイルアミン塩、リノールアミン塩、ジメチルアミン塩、トリメチルアミ

ン塩、フェリリン塩等の脂肪族や芳香族のモノアミン塩、エチレンジアミン塩、テトラメチレンジアミン塩、ドデシル-プロピレンジアミン塩、テトラデシル-プロピレンジアミン塩、ヘキサデシル-プロピレンジアミン塩、オクタデシル-プロピレンジアミン塩、オレイル-プロピレンジアミン塩、ジエチレントリアミン<sup>(注)</sup>、トリエチレントトラミン<sup>(注)</sup>、テトラエチレンペンタミン<sup>(注)</sup>、ペンタエチレンヘキサミン等のポリアミン塩、モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩、モノイソプロパノールアミン塩、ジイソプロパノールアミン塩、トリイソプロパノールアミン塩、これらのアルキレンオキシド付加物の塩、第一または第二アミンのアルキレンオキシド付加物の塩等のアルカノールアミン塩、リジン塩、アルギニン塩等のアミノ酸塩がある。

これらのうち、とくにアルカリ金属塩、アンモニウム塩およびアルカノールアミン塩が好ましい。

本発明の添加剤は一般式(1)のXで示される不飽和結合の部分と無水マレイン酸、マレイン酸また

はマレイン酸塩部分とがモル比で3:7~7:3、とくに約1:1のものが好ましい。

Xの炭素数は重合性と関係があり、長すぎると重合性が乏しくなるので、炭素数2~5が適当である。

ℓで示されるXの数は1であると直線的な共重合体ができ、2以上<sup>であ</sup>は重合体を使用すると架橋した共重合体を形成する。

ℓ, m, nの関係であるが、mは0~2の範囲であれば良いが、あまり多いと重合反応中に酸とのエステルが生成しやすい。エステルが生成しているとセメントに添加して使用する時に、加水分解を起こしてしまうので好ましくなく、少ない方が良い。従って、ℓ, m, nの関係は $m/\ell+n \leq 1/2$ が好ましい。

また、a, bおよびcはそれぞれ0~1000で、 $a\ell+bm+cn \geq 1$ であるが、とくに $a\ell+bm+cn=1 \sim 300$ が好ましい。

AOの炭素数と付加モル数、さらにRとの組合せて本発明の添加剤は親水性にも親油性にもする

ことができる。AOがオキシエチレン基単独の場合や他のオキシアルキレン基との混合物でオキシエチレン基が25%以上の場合には本発明の添加剤は親水性のものとなるが、それ以外の場合には親油性になる。親油性のときはセメントに混練しにくくなるが、消泡性が出てくるので泡を発生させたくない場合には有利である。

親水性の共重合体でも親油性の共重合体でも添加剤として有効であるが、消泡性等の他の性能を考慮せずにスランブロス防止と乾燥収縮防止効果のみに着目した場合にはある程度水に溶ける共重合体の効果が最大であり、任意に水に溶解する共重合体や全く水に溶解しない共重合体の効果は若干低下する。

共重合体は一般式(1)の化合物と無水マレイン酸、マレイン酸またはマレイン酸塩とを過渡化合物触媒を用いて共重合させることによって容易に得ることができる。その際、スチレン、α-オレフィン、酢酸ビニル等の他の共重合可能な成分を混合して共重合させても良い。

共重合体の数平均分子量はとくに限定されないが、約1000～200000、酸または塩の部分が1分子中に4個以上あるものが好ましい。

本発明の添加剤は、B、AO、X、R、L、m、nを適当に変化させることにより、水溶性の液体から水難溶性の固体まで変化させることができ、水溶液でも粉体でも使用できる。作業性を考えると液体のものは水溶液で使用し、固体のものは粉体にして、セメントにあらかじめ混合しておく并使用しやすい。

本発明の添加剤の添加濃度はセメントに対して0.05～5重量%、好ましくは0.2～2重量%である。

#### 〔発明の効果〕

本発明の添加剤は共重合性のポリオキシアルキレン誘導体と無水マレイン酸との共重合体、その加水分解物またはその加水分解物の塩を有効成分とするように構成したことにより、スランブロス防止および乾燥収縮防止効果に優れたものである。

#### 〔実施例〕

なお、参考のため材令35日の圧縮強度も測定した。

これらの結果を表2に示すが、本発明品がスランブロス防止と乾燥収縮防止効果に優れており、圧縮強度等強度に影響を与えないことがわかる。

添加剤として表1に示す本発明品および比較品を用いて試験を行った。%は重量基準である。

#### 配合組成 (Kg/m<sup>3</sup>)

水	165
セメント	300
砂	758
砂利(最大寸法25mm)	1067
AE減水剤	0.75
(日曹マスタービルダー(株): ポンリスAE5L)	
添加剤(セメントに対し1%)	3.0
水/セメント比	55.0%
細骨材率	42.0%

上記の各成分をモルタルミキサーにとり、毎分4回転で混練を続け、30分ごとに90分までスランプを測定した。90分経過後(ただし、表1中AE12、AE13およびAE17は6.0分経過後)10×10×40mmの供試体を作製し、材令1日で脱型し、材令7日まで20℃で水中養生し、以後20℃、相対湿度65%の条件下に放置した後、コンパレータ法を用いて乾燥収縮率を測定した。

表 1

品 名	一般式(II)の化合物 (モル)	1)	無水マレイン酸 (モル)	他の単量体 (モル)	塩 (中和度)	数平均分子量
本 明 示 品	1 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_9\text{CH}_3$	1.0	1.0	—	—	7,000
	2 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_9\text{CH}_3$	1.0	1.0	—	—	20,000
	3 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{O}[(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_7(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}] \text{C}_{10}\text{H}_{21} \end{array}$	1.0	1.0	—	トリエタノールアミン (40%)	13,000
	4 $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_8(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_9\text{CH}_3 \\   \\ \text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_8(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_9\text{H} \end{array}$	1.0	1.0	—	—	9,000
	5 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{17} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	0.9	1.0	—	—	10,000
	6 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_9\text{CH}_3 \end{array}$	0.1	1.0	—	—	10,000
	7 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2-\text{C}[(\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_9(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{CH}_3)_2]$	0.9	1.0	ステレン 0.1	ナトリウム (30%)	12,000
	8 $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}[(\text{CH}_2\text{CHO})_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_7]\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{100}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	0.9 0.05	1.0	—	—	110,000
	9 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2\text{O}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_9]\text{CH}_3 \end{array}$	1.0	1.0	—	カリウム (50%)	4,000
品 名	10 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2 \\   \\ \text{CHO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H} \\   \\ \text{CHO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{CH}_3 \end{array}$	0.1	1.0	—	アンモニア (30%)	16,000
	11 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{C}_6\text{H}_5$	0.9	1.0	—	—	—

表 1 (つづき)

品 名	一般式(II)の化合物 (モル)	1)	無水マレイン酸 (モル)	他の単量体 (モル)	塩 (中和度)	数平均分子量
本 明 示 品	12 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{CH}_3 \\   \\ \text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_9\text{CH}_3 \end{array}$	0.5 0.5	1.0	—	—	16,000
	13 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_9(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{17} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5$	0.7	1.0	ジグリセリンジアクリル エーテル 0.05 アクリル酸 0.25	—	70,000
比 較 品	14 $\text{HO}[(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_7(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3]\text{H}$	—	—	—	—	550
	15 ナフタリンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物ナトリウム塩	—	—	—	—	4,000
	16 —	—	1.0	ジイソブチレン 1.0	ナトリウム (50%)	5,000
	17 —	—	マレイン酸 1.0	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_9\text{H}$ 1.0	ナトリウム (100%)	7,000
	18 品 13 (75%) + 品 15 (25%)	—	—	—	—	—
品 名	19 無 添 加	—	—	—	—	—

注：1) { } 内はランダム状付加物を示す。

2) ソルビトール誘導体。

表 2

	No.	ス   ラ   ン   プ   (cm)				乾 燥 収 縮 率 (%)			圧 縮 度 (kg/cm <sup>2</sup> )
		濕練直後	30分後	60分後	90分後	7日	14日	28日	
本 発 明 品	1	17.2	17.0	16.5	15.6	0.020	0.033	0.042	405
	2	17.7	17.5	17.3	17.0	0.018	0.030	0.038	411
	3	18.0	17.9	17.8	17.5	0.017	0.030	0.036	407
	4	18.0	17.8	17.4	17.2	0.018	0.032	0.039	413
	5	17.9	17.6	17.4	17.2	0.020	0.032	0.040	407
	6	17.8	17.5	17.0	16.8	0.019	0.030	0.037	407
	7	17.4	17.2	17.0	16.7	0.020	0.033	0.044	402
	8	16.5	16.0	15.3	14.4	0.017	0.029	0.032	411
	9	17.7	17.5	17.3	17.1	0.018	0.030	0.038	409
	10	18.0	17.9	17.7	17.4	0.020	0.035	0.038	418
	11	17.8	17.4	17.2	16.9	0.020	0.034	0.041	415
比 較 品	12	16.0	12.2	9.0	未測定	0.013	0.029	0.030	420
	13	17.3	12.5	8.8	未測定	0.024	0.046	0.060	400
	14	17.4	15.8	13.8	12.9	0.025	0.044	0.060	393
	15	17.2	15.5	13.0	11.8	0.024	0.046	0.061	395
	16	17.1	16.3	14.5	13.7	0.025	0.048	0.062	397
	17	14.0	11.2	8.3	未測定	0.026	0.046	0.060	395

特許出願人 日本油脂株式会社